

## Синтез новых производных бетулоновой кислоты с аллильными заместителями в кольце А

Недопекина Д.А.,\* Спивак А.Ю., Халитова Р.Р., Шакурова Э.Р.

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075; Уфа, просп. Октября, 141. Факс: (347)2842750; тел: (347)2842750; E-mail: ink@anrb.ru

Разработаны хемо-, регио- и энантиоселективные методы синтеза С-2-моноаллил и С-2-диаллилзамещённой бетулоновой кислоты на основе взаимодействия с аллильными галогенидами енолятов калия или енокситриэтилборатов калия, генерированных *in situ* под действием  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ , или  $\text{Bu}'\text{OK}$  с последующим добавлением  $\text{Et}_3\text{B}$ . Использование реагента  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2\text{-Et}_3\text{B}$  в 1,2-диметоксиэтаноле обеспечило генерацию енолят-анионов в условиях кинетического контроля, что привело к получению 2- $\beta$ -пропенил производного бетулоновой кислоты с высокой энантиомерной чистотой. Продукты  $\alpha,\alpha$ -бис-аллилирования 3-кето-лупана синтезированы при использовании 2,5 мольных эквивалентов основания ( $\text{Bu}'\text{OK}$ ) и аллилгалогенида. Радикальной нитроциклизацией 1,6- диенового фрагмента в кольце А, получено новое производное лупановых терпеноидов содержащее пятичленный спироцикл.

### Введение

Пентациклические тритерпеноиды лупанового ряда (бетулин, бетулоновая и бетулиновая кислоты) составляют очень важный класс биологически активных соединений с широким спектром биологического и фармакологического действия. Особый интерес к этим соединениям вызван их противоопухолевыми и противовирусными свойствами<sup>1,2</sup>. Лупановые терпеноиды проявляют низкую токсичность по отношению к животным даже при высоких концентрациях, но относительно небольшой потенциал их биологического действия является серьёзным препятствием для использования этих веществ в клинической практике. В связи с этим в последние несколько десятилетий проводятся интенсивные исследования по синтезу производных бетулина и бетулиновой кислоты. Наибольшее число работ посвящено модификации функциональных групп в бетулине и в тритерпеновых кислотах при С-3 и С-28 углеродных атомах. Проведённые исследования привели к получению группы веществ, которые по своей противоопухолевой и противовирусной активности превосходили нативные терпеноиды – бетулин, бетулиновую и бетулоновую кислоты<sup>3,4</sup>. Однако, не менее перспективными, но значительно менее многочисленными являются работы, которые направлены на функционализацию других углеродных атомов лупанового остова, в частности на модификацию кольца А или функционализацию С-1 или С-2 углеродных атомов в терпеноидах. В связи с этим нами впервые разработаны хемо-, регио- и энантиоселективные методы синтеза новых С-2-аллильных производных бетулоновой кислоты, базирующиеся на реакциях аллильного  $\alpha$ -алкилирования енолятов калия или енокситриэтилборатов калия, генерированных из бетулоновой кислоты. Полученные соединения представляют интерес в качестве потенциальных полифункциональных строительных блоков для синтеза новых функционально замещённых лупановых терпеноидов.

### Результаты и обсуждение

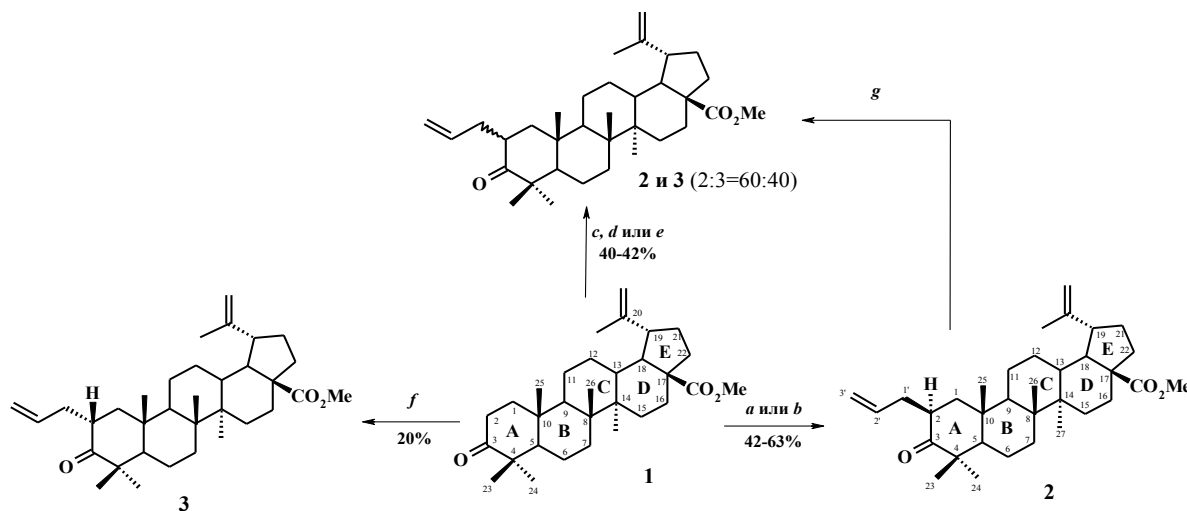
Нами показано, что взаимодействие аллилбромидом или аллилйодидом с енолятанионом, полученным обработкой метилового эфира бетулоновой кислоты 1  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  в 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ) с последующим добавлением в реакционную среду  $\text{Et}_3\text{B}$  (мольное соотношение  $1:\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2:\text{Et}_3\text{B}:\text{C}_3\text{H}_5\text{Br(I)} = 1:1,1:1,3:1,3$ ) привело за короткий период времени (4ч) с высоким выходом (65%) к единственному продукту реакции – метил-2- $\beta$ -пропенил-3-оксо-луп-20(29)-ен-28-оату 2. При увеличении продолжительности реакции до 24ч наблюдалось незначительное образование метил-2- $\alpha$ -пропенил-3-оксо-луп-20(29)-ен-28-оата 3 ( $\beta:\alpha = 96:4$ ). При замене растворителя ДМЭ на ТГФ энантиоселективность реакции не значительно изменялась ( $\beta:\alpha = 96:4$ ), при её продолжительности в течение 4ч. Однако, при длительном взаимодействии реагентов (24ч) кинетически контролируемый  $\beta$ -эпимер 2 претерпевал изомеризацию в термодинамически более стабильный  $\alpha$ -эпимер 3, что привело к смеси эпимеров 2 и 3 ( $\beta:\alpha = 60:40$ ). Превращение  $\beta$ -эпимера 2 в  $\alpha$ -эпимер 3 в условиях термодинамического равновесия было подтверждено нами дополнительным экспериментом. При выдерживании  $\beta$ -эпимера 2 в ТГФ в присутствии  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2\text{-Et}_3\text{B}$  в течение 48ч наблюдалось образование смеси эпимеров  $\beta$  и  $\alpha$  в соотношении ( $\beta:\alpha = 60:40$ ).

При енолизации терпеноида 1 под действием  $\text{Bu}'\text{OK-Et}_3\text{B}$  в ДМЭ состав продуктов аллильного  $\alpha$ -алкилирования енолят-аниона существенно изменялся в зависимости от того, как проводилась реакция. Взаимодействие эфира бетулоновой кислоты 1 с  $\text{Bu}'\text{OK-Et}_3\text{B}$  в ДМЭ (мольное соотношение  $1:\text{Bu}'\text{OK}:\text{Et}_3\text{B}:\text{C}_3\text{H}_5\text{Br} = 1:1,1:1,3:1,3$ ) в течение 12ч дало смесь  $\beta$ -и  $\alpha$ -эпимеров 2 и 3 ( $\beta:\alpha = 70:30$ ). Общий выход продуктов 2 и 3 из-за низкой конверсии процесса не превышал 20%. При проведении реакции с повторным добавлением в

реакционную среду 1,1 эквивалента Bu<sup>t</sup>OK с последующим выдерживанием реагентов при избытке основания в течение 12ч (в условиях термодинамического равновесия) был получен  $\alpha$ -эпимер 3 (схема 1).

циклизации. Особенно интересны трансформации таких соединений с образованием спироциклов, например, в присутствии катализаторов Шрока или Граббса, поскольку наличие *спиро*-группы в молекулах различных природных и синтетических

Схема 1



**Реагенты и условия:** *a.* KN(SiMe)<sub>2</sub>, BEt<sub>3</sub>, затем C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br, ДМЭ, 4ч или 24ч; *b.* KN(SiMe)<sub>2</sub>, BEt<sub>3</sub>, затем C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br, ТГФ, 4ч; *c.* KN(SiMe)<sub>2</sub>, BEt<sub>3</sub>, затем C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br, ТГФ, 24ч; *d.* ButOK, Et<sub>3</sub>B, затем C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br, ДМЭ, 12ч; *e.* KN, Et<sub>3</sub>B, затем C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br, ТГФ, 24ч; *f.* ButOK, Et<sub>3</sub>B, затем C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br, ДМЭ, 1ч затем ButOK, 12ч; *g.* KN(SiMe)<sub>2</sub>, BEt<sub>3</sub>, ТГФ, 48ч.

Высокая энантиоселективность реакции аллильного  $\alpha$ -алкилирования бетулоновой кислоты и образование в качестве кинетически контролируемого продукта  $\beta$ -эпимера 2, по-видимому, обусловлена тем, что енолизация эфира бетулоновой кислоты 1 под действием стерически объёмного основания KN(SiMe)<sub>2</sub> в ДМЭ приводит к хелатированному енокситриэтилборату калия. Благодаря наличию метильной ангулярной группы (Me-25) хелатный комплекс енолята с растворителем ориентируется со стерически более доступной  $\alpha$ -стороны, в связи с чем последующая стадия алкилирования енолят-аниона аллильным электрофилом происходит с  $\beta$ -стороны. При проведении реакции аллильного алкилирования эфира бетулоновой кислоты 1 в ТГФ энантиоселективность процесса существенно снижается, поскольку ТГФ по сравнению с ДМЭ менее склонен к образованию хелатных комплексов с металлами.

Реакция аллилбромида с енолятом калия, генерированным при действии на бетулоновую кислоту избытка Bu<sup>t</sup>OK и C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br в ДМЭ (мольное соотношение 1 : Bu<sup>t</sup>OK : C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br = 1:2,5:2,2) с высокой хемоселективностью и с высоким выходом (65%) привела к продукту  $\alpha,\alpha$ -бисаллилирования кетона – терпеноиду 4 (схема 2).

Деблокированием карбоксильной функции в соединении 4 галогенолизом под действием LiBr в ДМФ была выделена 2,2-диаллил-3-оксолуп-20(29)-ен-28-овая кислота 5.

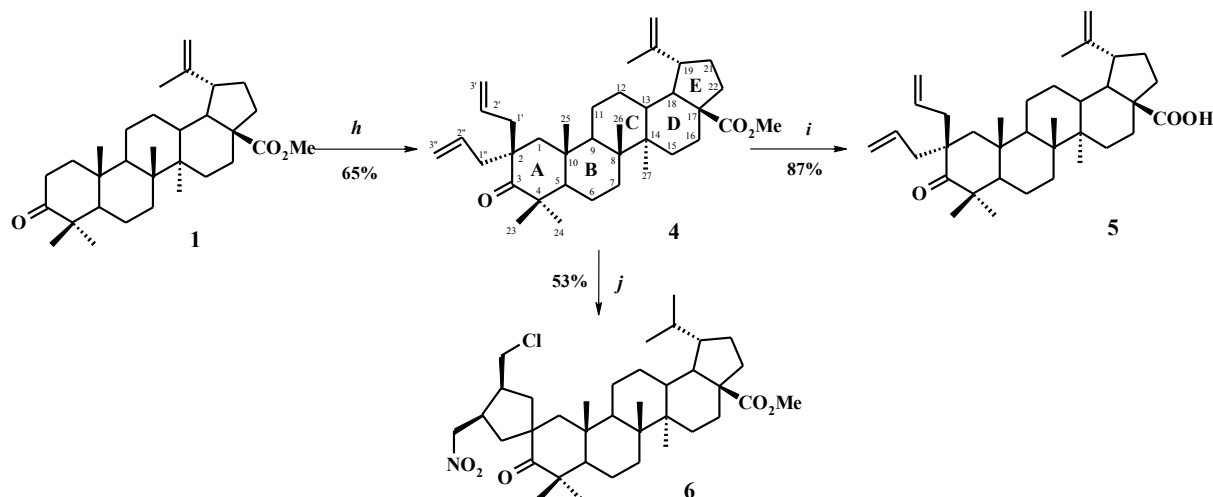
Как известно, 1,6- и 1,7-диеновые соединения способны к радикальной<sup>5,6</sup> или каталитической<sup>7,8</sup>

биологически активных веществ оказывает существенное влияние на их биологическую активность. Нами проведена радикальная нитроциклизация соединения 4 под действием солей железа Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub> по методу<sup>5</sup>, описанному для циклоизомеризации 1,6-диенов в нитрозамещённые циклопентаны (схема 2). Реакция селективно протекала при кратковременном кипячении веществ в ТГФ и привела с хорошим выходом к диастереомерной смеси тритерпеноидов 6 со спироциклопентановым фрагментом при C-2-углеродном атоме, из которой методом колоночной хроматографии на силикагеле удалось выделить в индивидуальном виде основной изомер с *цис*-расположением вицинальных заместителей (CH<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>-Cl) в спироциклопентановом кольце.

## Экспериментальная часть

**Метилловый эфир 2  $\beta$ -аллил-3-оксолуп-20(29)-ен-28-овой кислоты (2).** К раствору 0.38 ммоль соединения 1 в 3 мл сухого ТГФ при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании прибавили 0.41 ммоль 0.5М раствора KNMDS. Через 15 мин к раствору добавили 0.49 ммоль 1М раствора Et<sub>3</sub>B и перемешивали 40 мин, после прибавили раствор 0.49 ммоль аллилбромида в 1 мл сухого ДМЭ. Реакционную смесь перемешивали ещё 4 ч (контроль ТСХ), затем добавили 3Н раствор HCl до pH нейтральной, 10 мл H<sub>2</sub>O и экстрагировали EtOAc (4x20 мл). Объединённые экстракты промывали насыщенным раствором соли и сушили MgSO<sub>4</sub>. Остаток упарили и хроматографировали на колонке SiO<sub>2</sub> (элюент гексан : EtOAc, 30→1) получили

Схема 2



Реагенты и условия: *h.* Bu<sup>t</sup>OK, затем C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br, ДМЭ, 2ч; *i.* LiBr, ДМФ, кипячение; *j.* FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, ТГФ, кипячение.

соединения **2**. Выход 63%, бесцветные кристаллы. бесцветные кристаллы т.пл. 200-201°C (EtOH),  $[\alpha]_D^{20} +66.5^\circ$  (с 1.97, CHCl<sub>3</sub>). Найдено (%): C, 80.37; H, 10.43. C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): C, 80.26; H, 10.30. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1720 (C=O), 1750 (COOMe). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., J/Гц): 0.67, 0.91, 1.01, 1.03, 1.06 (все с, по 3H, H(25), H(26), H(27), H(24), H(23)); 1.05 (м, 1H, H<sup>a</sup>(12)); 1.07 (м, 1H, H<sup>a</sup>(11)); 1.14 (м, 1H, H<sup>a</sup>(15)); 1.21 (т, 1H, H<sup>a</sup><sub>ax</sub>(1), <sup>2</sup>J=10.0, <sup>3</sup>J=10.0); 1.35 (м, 1H, H<sup>b</sup>(11)); 1.36 (м, 1H, H<sup>a</sup>(21)); 1.38 (м, 1H, H<sup>b</sup>(15)); 1.40 (м, 2H, H(7); 1H, H<sup>a</sup>(16); 1H, H<sup>a</sup>(22)); 1.41 (м, 2H, H(6)); 1.46 (м, 1H, H(9)); 1.62 (м, 1H, H(18)); 1.65 (с, 3H, H(30)); 1.72 (м, 1H, H<sup>b</sup>(12); 1H, H(5)); 1.88 (м, 1H, H<sup>b</sup><sub>eq</sub>(1)); 1.90 (м, 2H, H<sup>b</sup>(21), H<sup>b</sup>(22)); 1.92 (м, 1H, H<sup>a</sup>(1')); 2.25 (м, 2H, H(13), H<sup>b</sup>(16)); 2.45 (м, 1H, H<sup>b</sup>(1')); 2.77 (м, 1H, H(2)); 3.01 (м, 1H, H(19)); 3.67 (с, 3H, OMe); 4.61, 4.74 (оба уш.с, 2H, H(29)); 4.96-5.04 (м, 2H, H(3')); 5.76 (м, 1H, H(2')). Масс-спектр, *m/z* 531.97 [M+Na]<sup>+</sup>, 547.95 [M+K]<sup>+</sup>. C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>.

**Метилловый эфир 2,2-диаллил-3-оксолупан-28-овой кислоты (4).** При перемешивании к раствору 0.3 ммоль соединения **1** в 10 мл сухого ДМЭ при комнатной температуре прибавили 0.75 ммоль

Bu<sup>t</sup>OK. Через 1 час, прибавили раствор 0.66 ммоль аллилбромида в 1 мл сухого ДМЭ. Реакционную смесь перемешивали ещё 2 ч (контроль ТСХ), затем добавили 3Н раствор HCl до pH нейтральной, 20 мл H<sub>2</sub>O и экстрагировали EtOAc (4x25 мл). Объединённые экстракты промывали насыщенным раствором соли и сушили MgSO<sub>4</sub>. Объединённые EtOAc экстракты сушили MgSO<sub>4</sub>. Остаток упарили и хроматографировали на колонке SiO<sub>2</sub> (элюент гексан : EtOAc, 30→1) получили соединение **4**. Выход 65%, бесцветные кристаллы т.пл. 180-182°C (EtOH),  $[\alpha]_D^{20} +12.80^\circ$  (с 3.70, CHCl<sub>3</sub>). Найдено (%): C, 80.07; H, 10.15. C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): C, 80.67; H, 10.61. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1720 (C=O), 1750 (COOMe). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., J/Гц): 0.70,

0.94, 1.00, 1.08, 1.16 (все с, по 3H, H(26), H(27), H(24), H(25), H(23));

0.77, 0.87 (оба д, по 3H, H(30), H(29), J=6.4, J=6.8); 1.08 (м, 1H, H<sup>a</sup>(12)); 1.20 (м, 1H, H<sup>a</sup>(15); 1H, H<sup>a</sup>(21)); 1.25 (м, 1H, H<sup>a</sup>(11); 1H, H<sup>a</sup>(22)); 1.38 (м, 1H, H<sup>b</sup>(15); 1H, H<sup>a</sup>(16); 1H, H(9)); 1.40 (м, 2H, H(7)); 1.43 (м, 2H, H(6)); 1.49 (м, 1H, H<sup>b</sup>(11)); 1.65 (м, 1H, H(5); 1H, H(18)); 1.73 (м, 1H, H<sup>b</sup>(12)); 1.82 (м, 1H, H(20)); 1.83 (м, 1H, H<sup>b</sup>(21); 1H, H<sup>b</sup>(22)); 2.11 (д, 2H, H(1), J=16.0); 2.21 (м, 1H, H(13)); 2.25 (м, 1H, H(19); 1H, H<sup>b</sup>(16)); 2.25 (м, 2H, H<sup>a</sup>(1'), H<sup>a</sup>(1'')); 2.44 (дд, 2H, H<sup>b</sup>(1'), H<sup>b</sup>(1''), J=14.8, J=6.0); 3.67 (с, 3H, OMe); 5.01-5.09 (м, 4H, H(3'), H(3'')); 5.58, 5.71 (оба м, 2H, H(2'), H(2'')). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 14.57 (C(30)); 14.69 (C(27)); 15.38 (C(26)); 17.34 (C(25)); 20.26 (C(6)); 21.78 (C(11)); 22.75 (C(29)); 22.95 (C(24)); 23.19 (C(12)); 27.02 (C(20)); 29.62 (C(15)); 29.77 (C(23)); 30.54 (C(21)); 31.99 (C(16)); 33.09 (C(7)); 36.72 (C(10)); 37.29 (C(22)); 38.27 (C(13)); 40.52 (C(8)); 42.10 (C(1'')); 42.64 (C(14)); 44.14 (C(1')); 46.18 (C(2)); 46.79 (C(19)); 48.69 (C(4)); 48.86 (C(18)); 49.51 (C(9)); 50.64 (C(1)); 51.19 (OMe); 51.61 (C(5)); 56.99 (C(17)); 118.27 (C(3'')); 118.38 (C(3')); 133.39 (C(2')); 134.89 (C(2'')); 176.82 (C(28)); 219.79 (C(3)). Масс-спектр, *m/z* 573.51 [M+Na]<sup>+</sup>, 589.45 [M+K]<sup>+</sup>. C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub>.

**Метилловый эфир 3-оксо-3'-(нитрометил)-4'-(хлорметил)-спиро[лупан-2,1'-циклопентан]-28-овой кислоты (6).** К раствору 0.18 ммоль соединения **4** в 3 мл ТГФ при перемешивании добавили 0.27 ммоль FeCl<sub>3</sub> 0.22 ммоль Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O и кипятили 3 ч (контроль ТСХ). После охлаждения реакционную массу разбавили EtOAc (5 мл), отфильтровали, остаток упарили и хроматографировали на колонке SiO<sub>2</sub> (элюент CHCl<sub>3</sub>) выделили смесь диастереомеров с выходом 63%, повторная хроматография на SiO<sub>2</sub> (элюент гексан : EtOAc, 30→1) позволила получить индивидуального соединения **6** с выходом 53%. Белые кристаллы т.пл. 160-162°C (EtOH),  $[\alpha]_D^{20} +30.30^\circ$  (с 1.12, CHCl<sub>3</sub>). Найдено (%): C, 70.03; H, 9.72; Cl, 5.66; N, 2.52. C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>ClNO<sub>5</sub>. Вычислено (%): C, 70.28; H, 9.25; Cl, 5.61; N, 2.22. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ :

1760 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д., J/Гц): 0.71, 0.95, 0.99, 1.10, 1.12 (все с, по 3H, H(25), H(26), H(27), H(24), H(23)); 0.77, 0.88 (оба д, по 3H, H(30), H(29), J=6.0); 1.18 (м, 1H, H<sup>a</sup>(15)); 1.19 (м, 1H, H<sup>a</sup>(21)); 1.22 (м, 1H, H<sup>a</sup>(12)); 1.24 (м, 1H, H<sup>a</sup>(22)); 1.36 (м, 1H, H<sup>a</sup>(11)); 1.37 (м, 1H, H<sup>a</sup>(16); 1H, H<sup>b</sup>(15); 2H, H(5)); 1.39 (м, 1H, H(18)); 1.43 (м, 2H, H(6)); 1.44 (м, 2H, H(7)); 1.50 (д, 1H, H<sup>a</sup>(1),  $^2J=13.0$ ); 1.51 (м, 1H, H<sup>b</sup>(11)); 1.56 (м, 1H, H(9)); 1.60 (м, 1H, H<sup>a</sup>(2')); 1.73 (м, 1H, H<sup>b</sup>(12); 1H, H<sup>a</sup>(5')); 1.82 (м, 1H, H<sup>b</sup>(20); 1H, H<sup>b</sup>(21); 1H, H<sup>b</sup>(22)); 2.02 (м, 1H, H<sup>b</sup>(5')); 2.04 (д, 1H, H<sup>b</sup>(1),  $^2J=13.0$ ); 2.24 (м, 1H, H(19)); 2.25 (м, 1H, H<sup>b</sup>(16)); 2.27 (м, 1H, H(13)); 2.43 (дд, 1H, H<sup>b</sup>(2'),  $^2J=13.0$ ,  $^3J=8.0$ ); 2.71 (секст, 1H, H(4'),  $^3J=8.0$ ); 3.01 (секст, 1H, H(3'),  $^3J=8.0$ ); 3.53 (дд, 2H, CH<sub>2</sub>Cl,  $^2J=14.0$ ,  $^3J=7.0$ ); 3.67 (с, 3H, OMe); 4.46, 4.65 (оба дд, 2H, CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>,  $^2J=13.0$ ,  $^3J=8.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.53 (C(27)); 14.69 (C(30)); 15.50 (C(26)); 15.75 (C(25)); 20.36 (C(6)); 21.87 (C(11)); 22.56 (C(24)); 22.96 (C(29)); 27.02 (C(12)); 29.58 (C(21)); 29.69 (C(15)); 29.76 (C(20)); 30.25 (C(23)); 32.00 (C(16)); 33.08 (C(7)); 37.28 (C(22)); 37.97 (C(3')); 38.23 (C(13)); 40.46 (C(2)); 40.48 (C(8)); 42.66 (C(14)); 43.13 (C(4')); 44.13 (C(19)); 44.45 (CH<sub>2</sub>Cl); 45.00 (C(2')); 45.87 (C(4)); 48.10 (C(5')); 48.36 (C(5)); 48.83 (C(18)); 51.21 (OMe); 51.52 (C(10)); 53.21 (C(9)); 55.93 (C(1)); 56.98 (C(17)); 75.81 (CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>);

176.81 (C(28)); 221.23 (C(3)). Масс-спектр,  $m/z$  654.98 [M+Na]<sup>+</sup>, 670.96 [M+K]<sup>+</sup>. C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>ClNO<sub>5</sub>.

### Библиографический список

- 1 Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г. // *Химия в интересах устойчивого развития*. **2005**. Т. 13. С.1.
- 2 Флехтер О. Б., Бореко Е. И., Нигматуллина Л. Р., Третьякова Е. В., Павлова Н. И., Балтина Л. А., Николаева С. Н., Савинова О. В., Еремин В. Ф., Галин Ф. З., Толстиков Г. А. // *Биоорганическая химия*. **2004**. Т. 30. С. 89.
- 3 Yogeewari P., Sriram D. // *Current Medicinal Chemistry*. **2005**. V.12.P. 657.
- 4 Mukherjee R., Kumar V., Srivastava S.K., Agarwal S.K., Burman A.C. // *Anti-Cancer agents in Medicinal Chemistry*. **2006**. V.6.P. 271.
- 5 Taniguchi T., Goto N., Nishibata A., Ishibashi H. // *Organic Letters*. **2010**. V 12.P. 112.
- 6 Taniguchi T., Ishibashi H. // *Organic Letters*. **2010**. V 12.P. 124.
- 7 Okamoto S., Livinghouse T. // *Journal of the American Chemical Society*. **2000**. V 122.P. 1223.
- 8 Gurjar M.K., Ravindranadt S.V., Sankar K., Karmakar S., Cherian J., Chorghade M.S. // *Organic Biomolecular Chemistry*. **2003**. V 1.P. 1366..